

Pat nt Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09043431
PUBLICATION DATE : 14-02-97

APPLICATION DATE : 28-07-95
APPLICATION NUMBER : 07212887

APPLICANT : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE;

INVENTOR : KITAMURA SHUICHI;

INT.CL. : G02B 5/30 G02F 1/1335

TITLE : PHASE DIFFERENCE FILM AND ITS USE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain good optical characteristics of a phase difference film without causing disturbance in the orientation even when the film is used for a long time under high humidity and high temp. conditions by controlling the thickness, retardation and double refraction of the film to each specified range.

SOLUTION: The phase difference film is formed to have 1-30 μ m thickness d, 5-650nm of retardation R and 0.01-0.1 of double refraction R/d. To obtain this kind of phase difference film, a phase difference film comprising a polyvinylalcohol resin is preferable considering the optical characteristics and durability. The film is produced by dissolving a polyvinylalcohol in water or org. solvent, forming into a film by casting method, stretching the film and treating the film with a boron compd. The film is formed to satisfy the conditions of 1-30 μ m thickness d, 5-650nm of retardation R (preferably 20-650nm) and 0.01-0.1 of refractive index R/d (preferably 0.01-0.05).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43431

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0		G 0 2 F 1/1335	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-212887

(22) 出願日 平成7年(1995)7月28日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 木村 佳宏

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 清水 俊宏

岐阜県大垣市神田町2丁目35番 日本合成
化学工業株式会社大垣工場内

(72) 発明者 北村 秀一

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 位相差フィルム及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 長時間の耐湿・耐熱時においてもその配向の乱れが少なく、良好な光学特性を維持することができる位相差フィルム、位相差板及び楕円偏光板を提供すること。

【解決手段】 厚み(d)を1~30 μ m、リターデーション値(R)を5~650nmとし、かつ複屈折率(R/d)を0.01~0.1とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚み(d)が1~30 μ m、リターデーション値(R)が5~650nmで、かつ複屈折率(R/d)が0.01~0.1であることを特徴とする位相差フィルム。

【請求項2】 請求項1記載の位相差フィルムを用いたことを特徴とする位相差板。

【請求項3】 請求項1記載の位相差フィルムを用いたことを特徴とする楕円偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性に優れた位相差フィルム及び該フィルムを用いた位相差板、楕円偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】位相差フィルムとは、複屈折性を有するシート状物であり、位相差フィルムを通過した光は互いに直交する2方向の屈折率が異なるため、通過後において直交する光線に位相差が生じる。この特性を利用して、従来より、ワープロ、自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置の視認性の向上を目的として光学補償板に用いられている。そして、該フィルムには、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂等の樹脂が用いられ、入射光線の波長 λ に対して1/4 λ の位相差が生じる機能を有する、いわゆる1/4波長板は、直線偏光と円偏光との相互交換素子として、レーザー光線のビームスプリッター等に使用されている。

【0003】また、STN型液晶ディスプレイ(STN-LCD)において、STN-LCDの色ずれ防止のために位相差フィルムが用いられるようになっている。即ち、かかる液晶ディスプレイは、液晶の複屈折性に基づくため表示が一般に青色系統ないし黄色系統に着色する。そのためSTN型液晶の複屈折による位相差を補償し、楕円偏光を直線偏光に戻して着色を打ち消す手段が講じられている。その手段として偏光板と複屈折性フィルムからなる位相差板とからなる楕円偏光板を用いる方式が採用されている。そして、かかるSTN-LCD用の位相差フィルムとしてリターデーション値が300~800nmであるポリビニルアルコール系位相差フィルムが提案されている。(特開平2-146002号公報)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記開示技術では、位相差フィルムの耐熱性を向上させるためには、該公報の実施例19に記載の如く高温での熱処理が必要であり、更に本発明者等の詳細な検討では50℃、70%RHで300時間という苛酷な条件では耐熱性(耐久性)が十分に発揮できないことが判明し、耐久

性についてはまだまだ改善の余地が残るところである。
【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は上記の如き現況に鑑み、厚み(d)が1~30 μ m、リターデーション値(R)が5~650nmで、かつ複屈折率(R/d)が0.01~0.1であることを特徴とする位相差フィルムが、耐久性に優れ、位相差板や楕円偏光板に有用であることを見だし本発明の完成に至った。

10 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の位相差板に用いられる位相差フィルムとしては、特に限定されず、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂などの高分子からなる分子配向されたフィルムが挙げられるが、光学特性、耐久性等を考慮すれば、ポリビニルアルコール系樹脂からなる位相差フィルムが有用で、以下ポリビニルアルコール系樹脂を用いた位相差フィルムについて、具体的に説明する。

【0007】該位相差フィルムに用いられるポリビニルアルコール系樹脂は、通常酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるものであるが、本発明では、必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸(塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む)、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していてもよい。また、ポリビニルアルコール樹脂を酸の存在下でアルデヒド類と反応させたポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂などのいわゆるポリビニルアセタール樹脂及びその他ポリビニルアルコール系樹脂誘導体も挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは、耐熱性が良好であるという点から、高ケン化度で高重合度のポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。即ち、ケン化度は95モル%以上が好ましく、更には99モル%以上、とくには99.5モル%以上であって、重合度は1000以上が好ましく、更には1000~5000である。

【0008】上記のフィルムの製造法としては、ポリビニルアルコールを水又は有機溶媒に溶解した原液を流延製膜して、延伸後適宜ホウ素化合物処理する方法が挙げられる。原液調製に際して使用される溶媒としては例えば水はもちろん、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジ

アミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びこれらの混合物が用いられる。

【0009】上記有機溶媒中には少量例えば5～30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のポリビニルアルコールの濃度は4～10重量%が実用的である。該溶剤を用いて得られたポリビニルアルコール製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方式としては乾・湿式製膜法にて、即ち、該溶液を口金スリットから一旦空气中、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中に吐出し次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。又は口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、あるいはベルトコンベアー等の上で溶剤を一部乾燥した後で凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0010】また凝固浴に用いる溶媒には前記高重合度ポリビニルアルコールの溶剤と混和性を有するもので例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。位相差フィルムは、上記の如く製膜されたポリビニルアルコール系樹脂原反フィルム又はシートを続いて1.01～4倍程度に一軸延伸を施したもので、延伸操作はまず該原反フィルム又はシートを120～200℃の温度で30秒～5分予熱し、続いて150～230℃、好ましくは170～200℃で1.1～4倍程度延伸を施される。

【0011】最後に延伸温度以下～130℃の範囲で1～5分熱固定が行われる。必要に応じて上記任意の段階でホウ素化合物等で耐水化処理を行い得る。かかる方法により、本発明の位相差フィルムが得られる訳であるが、本発明では、該フィルムの厚み(d)が1～30μmで、リターデーション値(R)が5～650nm(好ましくは20～650nm)で、かつ複屈折率(R/d)が0.01～0.1(好ましくは0.01～0.05)であることを最大の特徴とするもので、かかる条件を満足しないものでは、本発明の効果を得ることができない。

【0012】すなわち、位相差フィルムの厚み(d)が1μm未満ではフィルム内での位相差特性(リターデーション値)のバラツキが大きくなって均一なフィルムが得られず、逆に30μmを越えると耐久性能が低下して不適である。また、リターデーション値(R)が5nm未満或いは650nmを越える位相差フィルムは、該フィルム内での均一なリターデーション値を得ることは困難で、良好な位相差特性が期待できない。更に複屈折率(R/d)が0.01未満或いは0.1を越えると耐久性能が低下して不適である。これらの条件を満足する位相差フィルムを得る方法としては特に限定されないが、一般的には上記の延伸工程での延伸倍率や熱処理条件等をコントロールする方法が実用的である。

【0013】かくして得られた本発明の位相差フィルム

は、その両面あるいは片面に接着剤(ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等)を介して光学的透明度と機械的強度に優れた保護膜を貼着して、位相差板とすることができる。該保護膜としては、従来から知られているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系フィルム、ポリスルホン系フィルムが挙げられるが、三酢酸セルロースフィルム等のセルロースアセテート系フィルムが好ましい。かかる位相差板は、その両面或いは片面に粘着剤(アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等)層が積層され、通常は位相差板/粘着剤層/離型フィルム等の形態で製品化され、実装時には該離型フィルムが剥離されてガラス板等の基材に貼着されて実用に供される。

【0014】また、本発明の位相差フィルムは、楕円偏光板に用いることも有用で、その構成としては偏光板/粘着剤層/位相差板(本発明の位相差フィルムを用いた上記の如き位相差板)/粘着剤層の積層構成をなすものであり、該楕円偏光板に用いられる偏光板としては、偏光フィルムの少なくとも片面に保護層を設けたもので、該偏光フィルムとしては、ポリビニルアルコール系樹脂/ヨウ素系、ポリビニルアルコール系樹脂/2色性染料系、ポリビニルアルコール系樹脂/ポリエーテル系、ポリハロゲン化ビニル系樹脂/ポリエーテル系、ポリアクリロニトリル系樹脂/ポリエーテル系、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂/ポリエーテル系、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられ、特に限定されないが、一例としてポリビニルアルコール系樹脂/ヨウ素系の偏光フィルムについて、以下具体的に説明する。

【0015】ポリビニルアルコール系樹脂としては、上記の位相差フィルムで述べたものと同様のものを使用することができる。偏光フィルムの製造法としては、ポリビニルアルコールを水又は有機溶媒に溶解した原液を流延製膜して、延伸してヨウ素染色するか、延伸と染色を同時に行うかヨウ素染色して延伸した後、ホウ素化合物処理する方法が挙げられる。原液調製に際して使用される溶媒としては例えば水はもちろん、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びこれらの混合物が用いられる。

【0016】上記有機溶媒中には少量例えば5～30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のポリビニルアルコールの濃度は4～10重量%が実用的である。該溶剤を用いて得られたポリビニルアルコール製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方式としては乾・湿式製膜法にて、即ち、該溶

液を口金スリットから一旦空气中、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中に吐出し次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。又は口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、あるいはベルトコンベアー等の上で溶剤を一部乾燥した後で凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0017】また凝固浴に用いる溶媒には前記高重合度ポリビニルアルコールの溶剤と混和性を有するもので例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。上記のごとくして得られるポリビニルアルコール未延伸フィルムは、次ぎに延伸及び染色が施される。フィルムへの染色、つまり偏光素子の吸着は、フィルムに偏光素子を含む液体を接触させることによって行なわれる。通常はヨウ素-ヨウ化カリの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は0.1~2g/l、ヨウ化カリの濃度は10~50g/l、ヨウ素/ヨウ化カリの重量比は20~100が適当である。染色時間は30~480秒程度が実用的である。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。

【0018】接触手段としては、浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用出来る。染色の終了したフィルムは、次いでホウ素化合物中で延伸処理される。延伸は、一軸方向に3.5倍以上、好ましくは4倍以上延伸することが望ましい。この際、前記と直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度あるいはそれ以上の延伸）を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は50~130℃から選ぶのが普通である。ホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が実用的である。ホウ素化合物は、水溶液又は水-有機溶媒混合液の形で濃度0.5~2モル/l程度で用いられ、液中には少量のヨウ化カリを共存させるのが実用上望ましい。

【0019】処理法は、浸漬法が望ましいが勿論塗布法、噴霧法も実施可能である。処理時の温度は、50~70℃程度、処理時間は5~20分程度が好ましく、又必要に応じて処理中に、あるいは処理後に延伸操作を行っても良い。なお、該ホウ素化合物による処理は、ポリビニルアルコール系樹脂溶液にあらかじめホウ素化合物を添加して製膜することにより代替することも可能である。このようにして得られた偏光フィルムは、その両面あるいは片面に接着剤（同前）を介して光学的透明度と機械的強度に優れた保護膜（同前）を貼着して、偏光板となる。

【0020】かかる方法で得られた偏光板と位相差板を前述の粘着剤を用いて貼着することにより、楕円偏光板が得られるのである。かかる楕円偏光板は、通常、偏光板/粘着剤（上記の位相差板と同様の粘着剤）層/位相差板/粘着剤（同前）層/離型フィルムの形態で製品化され、実装時には該離型フィルムが剥離されてガラス板等の基材に貼着されて実用に供される。また、上記以外

の偏光フィルム/粘着剤層/位相差フィルム/粘着剤層、偏光フィルム/粘着剤層/位相差フィルム/粘着剤層/離型用フィルム或いは保護層/偏光フィルム/保護層/粘着剤/位相差フィルム/粘着剤層、保護層/偏光フィルム/保護層/粘着剤層/位相差フィルム/粘着剤層/離型用フィルム等の構成を有する積層体として実用に供することもできる。本発明の位相差フィルム、位相差板及び楕円偏光板は、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置、サングラス、防目メガネ、立体メガネ、表示素子（CRT、LCD等）用反射低減層等に利用される。

【0021】

【作 用】本発明の位相差フィルムは、フィルムの厚み（d）、リターデーション値（R）及び複屈折率（R/d）が、特定の範囲にコントロールされているため、長時間の耐湿・耐熱時においてもその配向の乱れが少なく、良好な光学特性を維持することができ、位相差板や楕円偏光板としても利用価値が高く、液晶表示体の用途に用いられ、殊に車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用である。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

重合度1700、平均ケン化度99.8モル%のポリビニルアルコールを水に溶解し、ポリビニルアルコール濃度18重量%の水溶液を得た後、該液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎後、乾燥して膜厚30μmのフィルムを得て該フィルムをテンター方式にて以下の条件で一軸延伸した。

予熱工程：180℃、2分

延伸工程：190℃、1.7倍延伸

熱固定工程：150℃、2分

【0023】得られた位相差フィルムは厚み（d）が25μmで、リターデーション値（R₁）が400nm（パネ型コンベンサーター付の偏光顕微鏡（ニコンPOH-1型）を用い補償法にて測定、光源は白色光）で、複屈折率（R/d）が0.016であった。かかる位相差フィルムを50℃、70%RHで300時間放置した後、再度上記の方法でリターデーション値（R₂）を測定したところ、450nmであった。かかるリターデーション値（R₁及びR₂）を用いて、下式により配向の乱れを算出した。（算出値が1に近いほうが好ましい）

次に上記で得られた位相差フィルムを用いて以下のごとく位相差板を作製して評価を行った。

【0024】（粘着剤の調製）アクリル系樹脂（樹脂成分：n-ブチルアクリレート/アクリル酸=95重量%/5重量%）100重量部に架橋剤（日本ポリウレタン工業社製、商品名：コロネットL）を1重量部添加した

固形分45重量%溶液（トルエン／酢酸エチルの重量比が1／1の溶媒）の粘着剤を得た。

【0025】（位相差板の作製）上記で得られた位相差フィルム（放置処理前）の両面にポリビニルアルコール系樹脂接着剤を用いて三酢酸セルロースフィルムを接着させて、本発明の位相差板（全厚みは170 μ m）を得た。得られた位相差板（200mm \times 200mm）の片面にアブリケーターを用いて乾燥塗布厚が25 μ となるように上記の粘着剤を塗布した後、厚さ1.1mmのガラス板上に圧着して積層体（位相差板／ガラス板、リターデーション値は400nm）を作製した。該積層体を50℃、80%RHで300時間放置した後、再度上記の方法でリターデーション値（ R_z ）を測定したところ、432nmであった。

【0026】最後に上記で得られた位相差フィルムを用いて以下のごとく楕円偏光板を作製して評価を行った。

（偏光板の作製）膜厚25 μ のポリビニルアルコール偏光フィルム（平均重合度1700、平均ケン化度99.5モル%、5倍延伸）の両側にポリビニルアルコール系接着剤で厚さ80 μ の三酢酸セルロースフィルムを接着

させて偏光板（200mm \times 200mm）を作製した。【0027】（楕円偏光板の作製）かかる偏光板表面に上記と同様の粘着剤を用いて乾燥塗布厚が30 μ の粘着*

* 剤層を設けて、上記位相差板と積層して位相差板／粘着剤層／偏光板（20mm \times 20mm）の構成よりなる楕円偏光板（位相差板と偏光板の光軸角は45度）を得た。該楕円偏光板の位相差板表面にアブリケーターを用いて乾燥塗布厚が25 μ となるように上記の粘着剤を塗布した後、厚さ1.1mmのガラス板に貼着して、積層体（楕円偏光板／ガラス板、リターデーション値は400nm）を作製した。該積層体を50℃、80%RHで300時間放置した後、再度上記の方法でリターデーション値（ R_z ）を測定したところ、428nmであった。以上の位相差フィルム、位相差板及び楕円偏光板の各々の場合について、それぞれのリターデーション値（ R_z 及び R_x ）を用いて、下式により配向の乱れを算出した。（算出値が1に近いほうが好ましい）

（配向の乱れ）＝リターデーション値（ R_z ）／リターデーション値（ R_x ）

【0028】実施例2～6、比較例1～6

実施例1に準じて、延伸前のフィルムの厚みや延伸倍率等の製造条件を変化させて表1に示される位相差フィルムを得て、実施例1と同様に配向の乱れを調べた。実施例及び比較例の評価結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

	位相差フィルムの厚み		延伸倍率 (倍)	リターデーション値 (R_z)	複屈折率 (R_z/d)
	延伸前	延伸後(d)			
実施例1	30	25	1.7	400	0.016
" 2	25	20	1.7	300	0.015
" 3	25	15	1.8	320	0.021
" 4	25	10	1.9	310	0.031
" 5	10	5	1.7	200	0.04
" 6	2.5	1.5	1.7	25	0.016
比較例1	1	0.5	1.7	20	0.04
" 2	75	36	1.7	580	0.016
" 3	7	2.5	1.7	4	0.0016
" 4	30	13	1.7	670	0.05
" 5	30	20	1.7	100	0.005
" 6	5	2	1.7	400	0.2

注）位相差フィルムの厚み及びリターデーション値の単位は、それぞれ μ m及びnmである。

【0030】

※40※【表2】

	位相差フィルム			位相差板			楕円偏光板		
	(R_z)	(R_x)	(R_z/R_x)	(R_z)	(R_x)	(R_z/R_x)	(R_z)	(R_x)	(R_z/R_x)
実施例1	400	450	1.13	400	432	1.08	400	428	1.07
" 2	300	342	1.14	300	327	1.09	300	321	1.07
" 3	320	368	1.15	320	349	1.09	320	342	1.07
" 4	310	360	1.16	310	338	1.09	310	335	1.08
" 5	200	230	1.15	200	218	1.09	200	214	1.07
" 6	330	386	1.17	330	356	1.08	330	353	1.07
比較例1	20	24	1.20	20	24	1.20	20	23	1.15
" 2	640	781	1.22	640	749	1.17	640	749	1.17

	9					10				
"	3	4	5	1.25	4	5	1.25	4	5	1.25
"	4	670	817	1.22	670	797	1.19	670	791	1.18
"	5	100	121	1.21	100	118	1.18	100	117	1.17
"	6	400	488	1.22	400	476	1.19	400	468	1.17

註) (R_1) 及び (R_2) は、それぞれのリターデーション値 (nm) を表し、

(R_2/R_1) は配向の乱れを表す。

【0031】

【発明の効果】本発明の位相差フィルムは、フィルムの厚み (d)、リターデーション値 (R) 及び複屈折率 (R/d) が、特定の範囲にコントロールされているため、長時間の耐湿・耐熱時においてもその配向の乱れが

少なく、良好な光学特性を維持することができ、位相差板や楕円偏光板としても利用価値が高く、液晶表示体の用途に用いられ、殊に車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用である。